

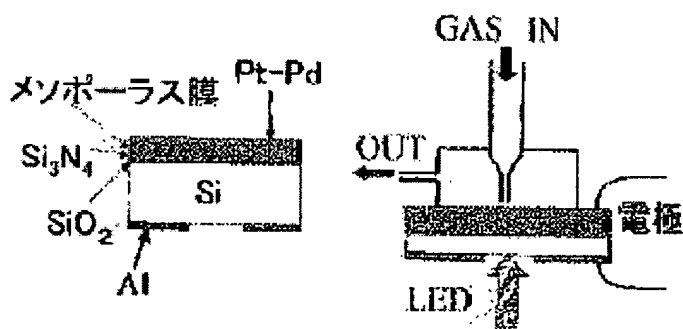
Abstract of JP2002250713

PROBLEM TO BE SOLVED: To develop a novel mesoporous film (MPF) and to provide a basic technology of a NO_x sensor having a function higher than that of a prior art gas analyzer by utilizing that film.

SOLUTION: 'Ethylene oxide-propylene oxide-ethylene oxide' block copolymer and orthosilicic acid tetraalkyl are mixed with ethanol solution and subjected to hydrolysis while being conditioned to a low pH using HCl thus producing a sol solution. The sol solution is dripped onto a substrate rotating at a high speed and gelled by evaporating the solvent to form an organic inorganic composite SiO₂ thin film having three-dimensional structure on the substrate. It is then sintered to obtain a mesoporous SiO₂Si₃N₄/Si thin film having three-dimensional structure. The SPV type (surface photovoltaic method) NO_x gas sensor element is obtained by providing electrodes on the surface of mesoporous SiO₂ and the rear side of the substrate.

REPRESENTATIVE DRAWING

実験で使した基板と 実験装置図



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-250713

(P2002-250713A)

(43) 公開日 平成14年9月6日 (2002.9.6)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード* (参考)

G 0 1 N 27/416

G 0 1 N 27/46

U

3 3 1

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2001-49001 (P2001-49001)

(22) 出願日 平成13年2月23日 (2001.2.23)

特許法第30条第1項適用申請有り 2000年9月3日
(社) 応用物理学会発行の「2000年(平成12年) 秋季
第61回応用物理学会学術講演会 講演予稿集 第1分
冊」に発表

(71) 出願人 301021533

独立行政法人産業技術総合研究所
東京都千代田区霞が関1-3-1

(71) 出願人 599009477

周 豪慎
茨城県つくば市梅園1丁目1番4 工業技
術院電子技術総合研究所内

(72) 発明者 周 豪慎

茨城県つくば市梅園1丁目1番4 経済産
業省産業技術総合研究所電子技術総合研
究所内

最終頁に続く

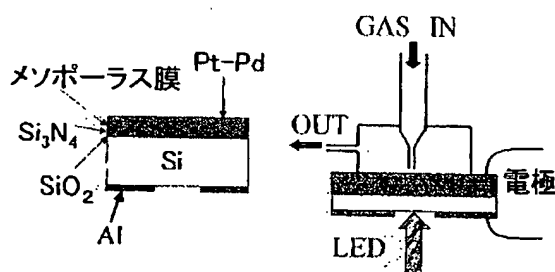
(54) 【発明の名称】 メソポーラスSiO₂薄膜を用いたSPV型(表面光電圧法) NO_xガスセンサー

(57) 【要約】

【課題】 新しいメソポーラス膜(MPF)を開発し、それ
を活用して、従来のガス分析機器より高い機能を有する
NO_x センサーの基礎技術を提供する。

【解決手段】 「エチレンオキサライド-プロピレンオキ
サイド-エチレンオキサライド」ブロックコポリマーとオ
ルトケイ酸テトラアルキルとエタノール溶液中に混合し
て、HClで低pHに調整しながら加水分解を行ってゾル溶
液とし、基板にゾル溶液を滴下し、基板を高速回転さ
せ、溶剤を蒸発させ、ゲル化させることにより基板上に
形成した三次元構造を有する有機無機複合SiO₂薄膜を
得、次いで薄膜を焼結することにより得られた三次元構
造を有するメソポーラスSiO₂Si₃N₄/Si薄膜。及び当該メ
ソポーラスSiO₂の表面と基盤の裏側に電極を設けたSPV
型(表面光電圧法) NO_xガスセンサー素子。

実験で使用した基板と 実験装置図



【特許請求の範囲】

【請求項1】 「エチレンオキサイドープロピレンオキサイドーエチレンオキサイド」ブロックコポリマーとオルトケイ酸テトラアルキルとエタノール溶液中に混合して、HClで低pHに調整しながら加水分解を行ってゾル溶液とし、基板にゾル溶液を滴下し、基板を高速回転させ、溶剤を蒸発させ、ゲル化させることにより基板上に形成した三次元構造を有する有機無機複合 SiO_2 薄膜を得、次いで薄膜を焼結することにより得られた三次元構造を有するメソポーラス SiO_2 薄膜。

【請求項2】 基板が、シリコン基盤、表面に Si_3N_4 膜を蒸着したシリコン基盤である請求項1記載のメソポーラス $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ 或いは SiO_2/Si 薄膜。

【請求項3】 オルトケイ酸テトラアルキルがオルトケイ酸テトラエチル {Tetraethoxysilane (TEOS)} である請求項1又は2に記載したメソポーラス SiO_2 薄膜。

【請求項4】 メソポーラス SiO_2 の表面と基盤の裏側に電極を設けた表面光電圧法 NO_x ガスセンサー素子。

【請求項5】 SiO_2 の表面に設けた電極がPt-Pd或いはAu、Alであり、電極裏側に設けた電極がAl電極である請求項4記載の NO_x ガスセンサー検出素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は車の廃棄ガス計測・監視素子、環境領域に使われる NO_x ガスセンサー素子に関する。

【0002】

【従来の方法】 環境汚染は今日人類の直面した最も深刻な問題であり、その検出技術及び制御技術が強く望まれている。 NO_x など有害ガスを高感度で検出できる技術確立は重要である。現在これらの検出には大型分析機器が用いられているが、大型分析機器は高価であるうえに大きな設置スペースが必要でありデータ取得に手間や時間がかかる、などの問題点がある。またオンライン測定やフィードバック制御に適していない。このような現状を背景にして、高い検出性能と高信頼性を備えた NO_x センサーの技術開発に大きな期待が寄せられている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者は、新しいメソポーラス膜(MPF)を開発し、それを活用して、従来のガス分析機器より簡便、安価、迅速かつ優れた選択性、信頼性、高感度な潜在機能を有するセンサー技術を提案されている。界面活性剤を鋳型としてMCM41(ヘキサゴナル)、MCM48(キュービック)と、ブロックコポリマーを鋳型としメソポーラスシリカ(SiO_2)薄膜の合成されているから、これらの薄膜を用いて産業への応用が注目されている。しかし、成功した例はまだ報告されていない。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、ブロックコ

ポリマーの $\text{P123}\{(\text{EO})_{20}(\text{PO})_{70}(\text{EO})_{20}\}$ 或いは $\text{F127}\{(\text{EO})_{100}(\text{PO})_{65}(\text{EO})_{100}\}$ が鋳型として、HClで低pHまでを調整しながら、オルトケイ酸テトラエチル $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ の加水分解を行うゾルゲル法とスピンコーティング法とにより、 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ 基盤の上に $\text{P123}\{(\text{EO})_{20}(\text{PO})_{70}(\text{EO})_{20}\}$ 或いは $\text{F127}\{(\text{EO})_{100}(\text{PO})_{65}(\text{EO})_{100}\}$ と SiO_2 とにより構成される三次元構造を有する有機無機複合体薄膜を得、次いで、高温で焼結することにより、ブロックコポリマーの $\text{P123}\{(\text{EO})_{20}(\text{PO})_{70}(\text{EO})_{20}\}$ 或いは $\text{F127}\{(\text{EO})_{100}(\text{PO})_{65}(\text{EO})_{100}\}$ が除去されることにより形成される三次元構造を有するメソポーラス SiO_2 コーティング $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ 薄膜が得られることを見いだした。さらに、本発明者は、このメソポーラス SiO_2 コーティング $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ 薄膜が NO_x センサーとして利用できることを見いだした。

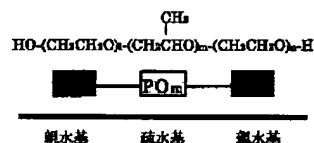
【0005】

【発明の実施の形態】 本発明で鋳型に用いる有機化合物は一般式

【化1】

ブロックコポリマー
→ポリマーブロック結合分子

使用ブロックコポリマー：Pluronic (BASF)



ポリマー名	平均分子量	ポリマー組成
P123	5750	$\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$
F127	12600	$\text{EO}_{100}\text{PO}_{65}\text{EO}_{100}$

で示される「エチレンオキサイド(20)ープロピレンオキサイド(70)ーエチレンオキサイド(20)」ブロックコポリマーの $\text{P123}\{(\text{EO})_{20}(\text{PO})_{70}(\text{EO})_{20}\}$ と「エチレンオキサイド(100)ープロピレンオキサイド(65)ーエチレンオキサイド(100)」ブロックコポリマーの $\text{F127}\{(\text{EO})_{100}(\text{PO})_{65}(\text{EO})_{100}\}$ である。本発明で用いられる溶剤は、アルコール類が良く、とくにエタノールが望ましい。本発明で用いられるオルトケイ酸テトラアルキルは、とくにオルトケイ酸テトラエチル $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、が望ましい。pH調整剤としては、無機酸が用いられる。とくに塩酸が望ましい。薄膜を焼成する温度は、300～800℃が良くとくに400～600℃が望ましい。焼成時間は4～6時間が良い。

【0006】 本発明の実施の形態をまとめると以下の通りである。

(1) 「エチレンオキサイドープロピレンオキサイドーエチレンオキサイド」

ブロックコポリマーとオルトケイ酸テトラアルキルとエタノール溶液中に混合して、HClで低pHに調整しながら加水分解を行ってゾル溶液とし、基板にゾル溶液を滴下

し、基板を高速回転させ、溶剤を蒸発させ、ゲル化させることにより基板上に形成した三次元構造を有する有機無機複合 SiO_2 薄膜を得、次いで薄膜を焼結することにより得られた三次元構造を有するメソポーラス SiO_2 薄膜。

(2) 基板が、シリコン基盤、表面に Si_3N_4 膜を蒸着したシリコン基盤である上記1記載のメソポーラス SiO_2 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ あるいは SiO_2/Si 薄膜。

(3) オルトケイ酸テトラアルキルがオルトケイ酸テトラエチル (Tetraethoxysilane (TEOS)) である上記1又は2に記載したメソポーラス SiO_2 薄膜。

(4) メソポーラス SiO_2 の表面と基盤の裏側に電極を設けた表面光電圧法NOxガスセンサー素子。

(5) SiO_2 の表面に設けた電極がPt-Pd あるいは Au、Al などであり、電極裏側に設けた電極がAl電極である上記4記載のNOxガスセンサー検出素子。

【0007】以下に具体的な作製方法を示す。オルトケイ酸テトラエチル $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ とブロックコポリマーの $\text{P123}\{(\text{EO})_{20}(\text{PO})_{70}(\text{EO})_{20}\}$ とからなり、ブロックコポリマーの $\text{P123}\{(\text{EO})_{20}(\text{PO})_{70}(\text{EO})_{20}\}$ あるいは $\text{F127}\{(\text{EO})_{100}(\text{PO})_{65}(\text{EO})_{100}\}$ がナノレベルで構造を複合化している三次元構造を有する SiO_2 薄膜の作製手順は図1に示す手順で行った。

実施例1

(薄膜の製造) ブロックコポリマーの $\text{P123}\{(\text{EO})_{20}(\text{PO})_{70}(\text{EO})_{20}\}$ をエタノールに溶解させ、混合して得られた前駆体溶液を2時間攪拌した後、オルトケイ酸テトラエチル $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ と塩酸のエタノールを加えて、希釈した塩酸でpHは2~4まで調整しながら加水分解を行った。さらに各時間で攪拌してゾル溶液とし、シリコン基板にゾル溶液を滴下し、基板を高速回転させスピンキャストコーティングを行った。薄膜から溶剤が蒸発し、ゲル化させることにより基板上に形成した三次元構造を有する有機無機複合 SiO_2 薄膜を作製した。

(薄膜の焼成) 作成した有機無機複合 SiO_2 薄膜を 60°C で数日間熱処理をし、高温(400°C ~ 600°C の範囲)で焼結することにより、 SiO_2 薄膜中に複合な構造をしているブロックコポリマーの $\text{P123}\{(\text{EO})_{20}(\text{PO})_{70}(\text{EO})_{20}\}$ が除去され、目的の三次元構造を有するメソポーラス SiO_2 薄膜を得た。得られた薄膜のXRDパターンを図2に示す。

(NO、 NO_2 ガスの検出) メソポーラス SiO_2 の表面にPt-Pdの電極、シリコン基盤の裏側にAl電極を作った。Pt-Pd電極とAl電極の間に、バイアス電圧をかけながら、交流のLED発光ダイオードがシリコン基盤を照射し、電子とホールを励起させると、交流的な電流が流れる。NO あるいは NO_2 ガスが存在すると、メソポーラス SiO_2 の表面ポテンシャルが変わることによって、光電流が変わる。また、この光電流がシリコン基盤にかけたバイアス電圧にも依存している。光電流を測定することにより、NO あるいは NO_2 ガスの存在が検出できる。この測定法を表面光電圧法 (SPV) と呼ぶ。

【0008】実施例2

(三次元構造を有するメソポーラス TiO_2 薄膜の作製) ブロックコポリマー $\text{F127}\{(\text{EO})_{100}(\text{PO})_{65}(\text{EO})_{100}\}$ をエタノールに溶解させ、攪拌して得られたA溶液と、オルトケイ酸テトラエチル $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、HClなどをエタノール溶液に溶解させ、攪拌して得られたB溶液と混合して得られた前駆体溶液が加水分解を行って、ゾル溶液になった、ゾル溶液の各化学物質の成分m o l比はオルトケイ酸テトラエチル $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ：ブロックコポリマー F127 ：水：塩酸：エタノール=1：0.005-0.018：15：0.16：39である。さらに数時間で攪拌した後、スピンコーティング法により基板上に膜を作製し、ゾル溶液を基板上に適量滴下し、その基板を高速回転した。 60°C で数時間熱処理をし、 450°C で焼結することにより、 SiO_2 薄膜中に複合な構造をしている $\text{F127}\{(\text{EO})_{100}(\text{PO})_{65}(\text{EO})_{100}\}$ が除去され、目的の規則正しく整列した三次元構造を有するメソポーラス SiO_2 薄膜を得た。膜のキャラクタリゼーションはX線回折と透過電子顕微鏡により行った。その結果を図3に示す。

【0009】(膜の構造の解析) 焼結した後(図2)と(図3)のX線回折はメソポーラス SiO_2 薄膜の三次元構造は六方(ヘキサゴナル： P123)と立方(キュービック： F127)であることを示唆している。また、透過電子顕微鏡の写真(図4と図5)は六方(ヘキサゴナル： P123)と立方(キュービック： F127)の構造を示している。

【0010】(表面光電圧法 (SPV) 法で、NO、 NO_2 ガスの検出測定) メソポーラス SiO_2 の表面にPt-Pdの電極、シリコン基盤の裏側にAl電極を作って、表面光電圧法 (SPV) 法で、 $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ について、NO、 NO_2 ガスの検出実験をした、測定装置のセットアップは図6に、測定原理は図7、等価回路は図8に示している。 SiO_2 (ヘキサゴナル： P123) / $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ のNO、 NO_2 に対するバイアス特性は図9、図10；NO、 NO_2 に対する時間応答は図11、図12；NO、 NO_2 の濃度の依存性は図13、図14に示している。また、 SiO_2 (キュービック： F127) / $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ のNO、 NO_2 に対するバイアス特性は図15に示している。

【0011】

【発明の効果】本発明では、高比表面積を持つ、かつ規則的な構造を持つ均質なナノメートルオーダーのメソポーラス膜(MPF)を活用し、小型、軽量、簡便な環境計測が可能な高感度センサーの基礎技術を開発できた。

【図面の簡単な説明】

【図1】薄膜を作成する工程図

【図2】 P123 を用いた SiO_2 薄膜のXRDパターン

【図3】 F127 を用いた SiO_2 薄膜のXRDパターン

【図4】ヘキサゴナル形成の説明図

【図5】キュービック形成の説明図

【図6】センサーの構造図と実験装置図

【図7】SPV動作原理図

【図8】等価回路図

【図9】NOに対するバイアス特性

【図10】NO₂に対するバイアス特性

【図11】NOに対する時間応答

【図12】NO₂に対する時間応答

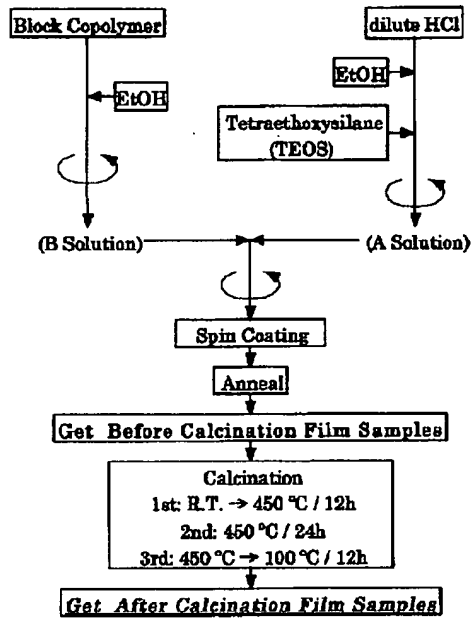
【図13】NOの検量線

【図14】NO₂の検量線

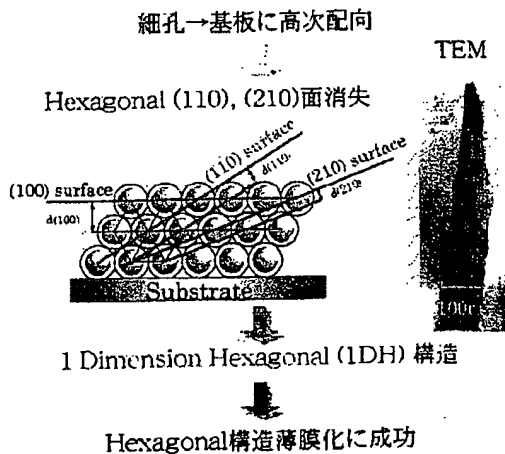
【図15】表面電位吸着ガス応答性

【図1】

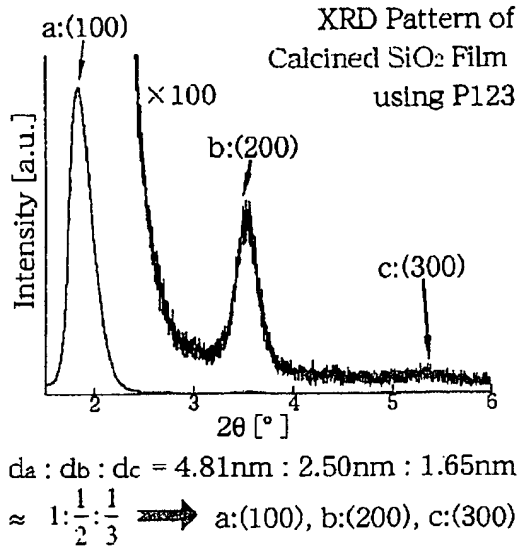
フィルム合成法



【図4】

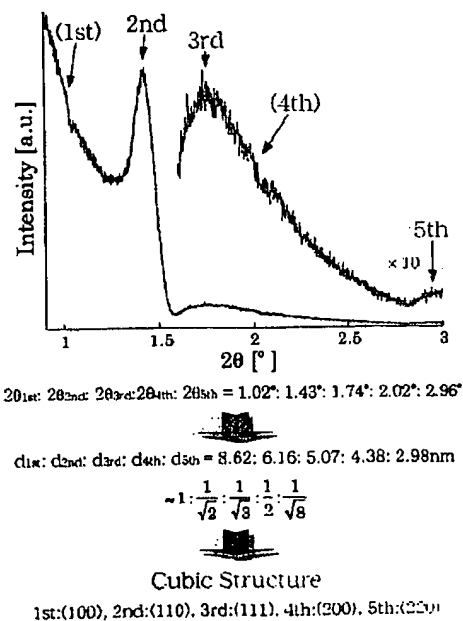


【図2】



【図3】

F127メソポーラスシリカフィルムの評価1
メソポーラスシリカフィルムのXRD
F127(EO₁₀₀PO₆₅EO₁₀₀)テンプレート

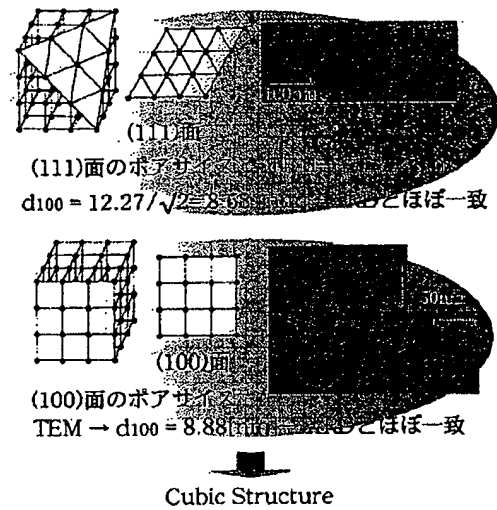


【図5】

F127メソポーラスシリカフィルムの評価2

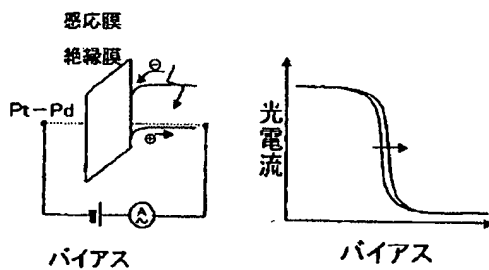
メソポーラスシリカフィルムのTEM
F127(EO100PO65EO100)テンプレート

撮影サンプル
スピコート→カルシネーション
→フィルム剥離サンプル (カッターナイフ使用)



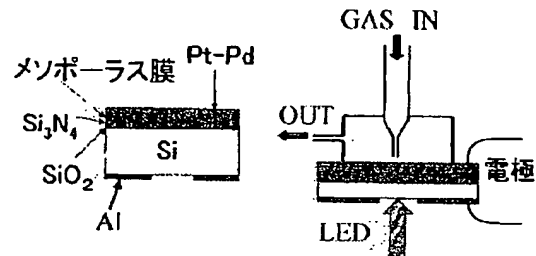
【図7】

SPV動作原理



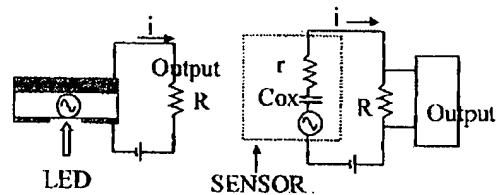
【図6】

実験で使った基板と 実験装置図



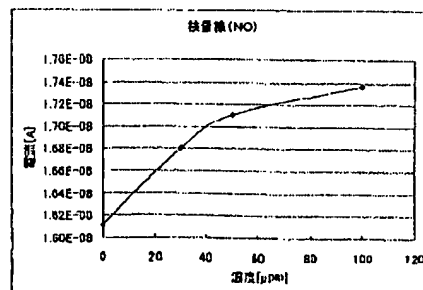
【図8】

概念図と等価回路図

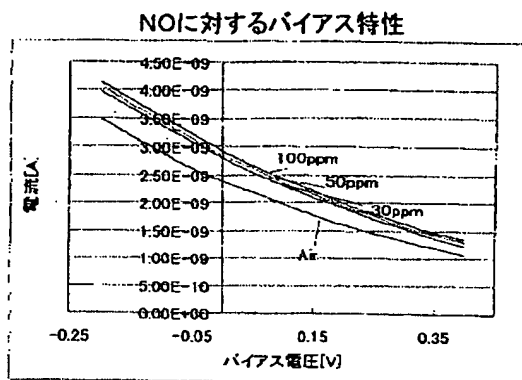


【図13】

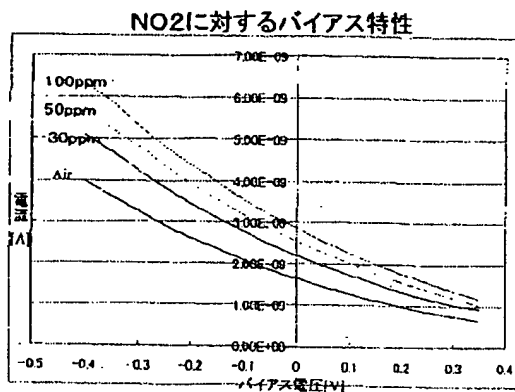
NOの検量線



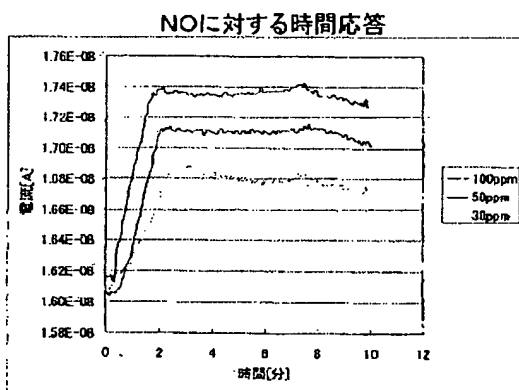
【図9】



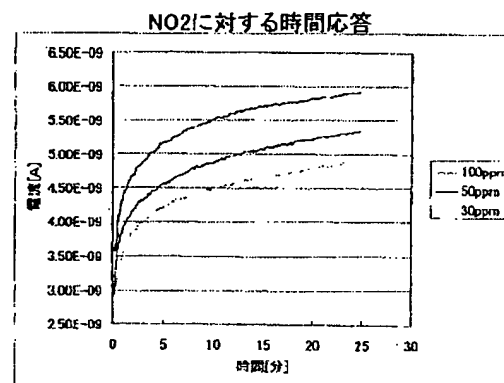
【図10】



【図11】

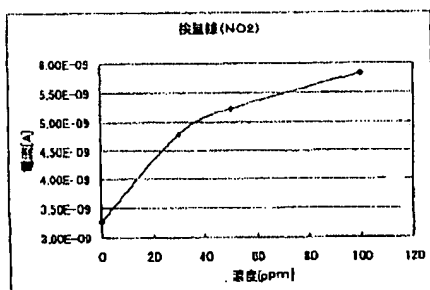


【図12】



【図14】

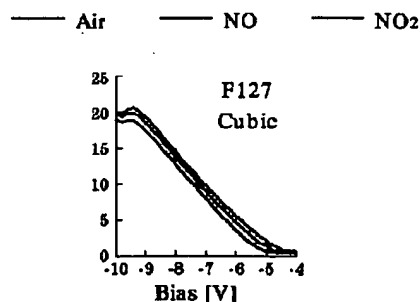
NO₂の検量線



【図15】

表面電位吸着ガス応答性→センシング可能

メソポーラスシリカ→Insulator膜として導入



フロントページの続き

(72)発明者 本間 格

茨城県つくば市梅園1丁目1番4 経済産業省産業技術総合研究所電子技術総合研究所内

(72)発明者 勝部 昭明

埼玉県浦和市下大久保255 埼玉大学工学部内